

PROCESS FOR FABRICATING MICROSTRUCTURE, PROCESS FOR MANUFACTURING LIQUID EJECTION HEAD, AND LIQUID EJECTION HEAD

Publication number: KR20040005692

Publication date: 2004-01-16

Inventor: KUBOTA MASAHIKO; HIYAMA WATARU

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16; B81C1/00; G03F7/004; G03F7/26; B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16; B81C1/00; G03F7/004; G03F7/26; (IPC1-7): B41J2/16

- European: B41J2/14B2G; B41J2/14G; B41J2/16B2; B41J2/16G; B41J2/16M3D; B41J2/16M3W; B41J2/16M4; B41J2/16M8S

Application number: KR20030046594 20030710

Priority number(s): JP20020201805 20020710

Also published as:

EP1380422 (A1)
US6951380 (B2)
US2004070643 (A1)
JP2004042389 (A)
CN1476977 (A)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **KR20040005692**

PURPOSE: To provide a costless, highly reliable and precise liquid ejection head and its manufacturing process. **CONSTITUTION:** A thermally crosslinked positive photosensitive material layer (first positive photosensitive material layer) and a second positive photosensitive material layer are formed on a substrate and then the second positive photosensitive material layer is patterned followed by patterning of the first positive photosensitive material layer. Subsequently, a negative resin for forming a channel wall is applied thereon and an ejection hole is made in the negative resin layer before the positive photosensitive material layer is removed. The first positive photosensitive material is an ionizing radiation decomposing positive resist of a methacryl-based copolymer composition containing methacrylic acid having methacrylic acid unit of 2-30 wt% and molecular weight of 5,000-50,000, and the second positive photosensitive material is an ionizing radiation decomposing positive resist principally comprising polymethylisopropenylketone.

FIG. 1A

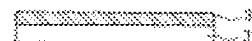
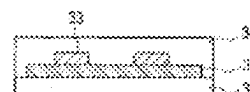


FIG. 1G



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷ (11) 공개번호 10- 2004- 0005692
B41J 2/16 (43) 공개일자 2004년01월16일

(21) 출원번호 10- 2003- 0046594
(22) 출원일자 2003년07월10일

(30) 우선권주장 JP- P- 2002- 00201805 2002년07월10일 일본(JP)

(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자 구보따,마사히코
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3- 30- 2캐논가부시끼가이샤내
히야마,와따루
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3- 30- 2캐논가부시끼가이샤내

(74) 대리인 장수길
주성민
구영창

심사청구 : 있음

(54) 미세 구조체의 제조 방법, 액체 토출 헤드의 제조 방법 및액체 토출 헤드

요약

본 발명은 저렴하고 정밀하며, 신뢰성도 높은 액체 토출 헤드 및 이 헤드의 제조 방법을 제공하는 것이다. 상기 본 발명은, 기관 상에 열가교된 포지티브형 감광성 재료층(제1의 포지티브형 감광 재료층)과 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 형성한다. 우선 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 패턴을 형성한 후, 제1의 포지티브형 감광성 재료층에 다른 패턴을 형성한다. 이어서, 패턴화된 제1 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 유로벽을 형성하는 네가티브형 수지를 적층한다. 토출 구멍을 상기 네가티브형 수지층에 형성한 후 포지티브형 감광 재료층을 제거한다. 이 때, 제1의 포지티브형 감광성 재료층으로서, 메타크릴산 단위가 2 내지 30 중량%이고, 분자량이 5000 내지 50000인 메타크릴산을 주성분으로 하는 메타크릴계 공중합체 복합물로 이루어진 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트로 하고, 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 폴리메틸이소프로페닐케톤을 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트로 한다.

대표도

도 1a

색인어

액체 토출 헤드, 미세 구조체, 포지티브형 감광성 재료층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1g는 본 발명의 제법의 기본적 공정 폴로우를 나타내는 도면.

도 2a, 2b, 2c 및 2d는 도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1g 공정의 계속을 나타내는 도면.

도 3은 범용적인 노광 장치의 광학계 모식도와 2종의 콜드 미러의 반사 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 4는 카트 필터를 이용한 노광기 (UX- 3000SC)의 파장과 조도와의 상관 관계를 나타내는 도면.

도 5는 카트 필터 부재하에 노광기 (UX- 3000SC)의 파장과 조도와의 상관 관계를 나타내는 도면.

도 6a 및 6b는 각각 본 발명의 제법에 의한 기록 속도가 개선된 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 종단면도 및 종래 제법에 의한 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 종단면도.

도 7a 및 7b는 각각 본 발명의 제법에 의한 개선된 노즐 필터 형상을 갖는 잉크젯 헤드를 나타내는 종단면도 및 종래 형상의 노즐 필터를 갖는 잉크젯 헤드를 나타내는 종단면도.

도 8a 및 8b는 각각 본 발명의 제법에 의한 강도를 개선한 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 종단면도 및 도 8a에 나타난 헤드와의 비교를 위한 노즐 구조를 나타내는 종단면도.

도 9a 및 9b는 각각 본 발명의 제법에 의한 토출 챔버를 개선한 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 종단면도 및 도 9a에 나타난 헤드와의 비교를 위한 노즐 구조를 나타내는 종단면도.

도 10은 본 발명의 한 실시양태에 의한 제법을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 11은 도 10에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 12는 도 11에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 13은 도 12에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 14는 도 13에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 15는 도 14에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 16은 도 15에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 17은 도 16에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 사시도.

도 18은 도 17에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 설명하기 위한 모식적 종단면.

도 19는 도 10 내지 18에 나타난 제법으로 얻은 잉크 토출 소자가 실장된 잉크젯 헤드 유닛을 나타내는 모식적 사시도.

도 20a 및 20b는 종래 제법과 본 발명의 제법간의 잉크 재충전성을 비교하기 위하여 제조된 헤드의 노즐 구조를 나타내는 도면.

도 21a 및 21b는 종래 제법과 본 발명의 제법간의 토출 특성을 비교하기 위하여 제조된 헤드의 노즐 구조를 나타내는 도면.

도 22a 및 22b는 본 발명에서 사용되는 포지티브형 레지스트의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

31, 41, 51, 61, 71, 201 기판

32 열가교된 포지티브형 레지스트층(PMMA)

33 포지티브형 레지스트층(PMIPK)

34, 45, 55, 65, 75, 207 액체 유로 구조체 재료

35, 209 토출 구멍

36, 37, 38, 206 포토마스크

39 액체 유로

42, 52, 62, 72, 210 잉크 공급 구멍

43, 53, 63, 73 히터

44, 54, 64, 74 잉크 토출 구멍

46, 56, 66, 76 잉크 유로벽

47, 57, 67, 77 토출 챔버

58, 59 노즐 필터

100 고압 수은등

101 쿨드 미러

102 파리눈 렌즈

103 반사 집광기

104 수은등 스크린

105 컨덴서 렌즈

106 마스크

202 액체 토출 에너지 발생 소자

203 가교된 포지티브형 레지스트층

204 포지티브형 레지스트층

205, 208 전리 방사선

211 잉크 유로

212 잉크 토출 소자

213 잉크 탱크

214 TAB 필름

215 전기 접속용 리드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 잉크젯 기록 방식에 사용하는 기록 액체 소적을 발생시키기 위한 액체 토출 헤드의 제조 방법 및 이 방법에 의해 얻어진 액체 토출 헤드에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 고화질을 가능하게 하는 미소한 액적을 안정적으로 토출하여 더욱 고속 기록을 실현할 수 있는 잉크 유로 형상과 이 헤드를 생산하는 제조 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 잉크젯 헤드의 제조 방법에 기초하여 잉크 토출 특성이 개선된 잉크젯 헤드에 관한 것이다.

잉크와 같은 기록 액체를 토출하여 기록하는 잉크젯 기록 방식(액체 토출 기록 방식)에 적용되는 액체 토출 헤드는 일반적으로 액체 유로, 이 액체 유로의 일부에 설치되는 액체 토출 에너지 발생부, 및 상기 액체 유로의 액체를 액체 토출 에너지 발생부의 열에너지에 의해 토출하기 위한 미세한 기록 액체 토출 구멍(이하, '오리피스'라고 함)을 구비하고 있다. 종래, 이러한 액체 토출 기록 헤드를 제조하는 방법으로서, 예를 들면,

- 액체 토출용 열에너지를 발생하는 히터 및 이들 히터를 구동하는 드라이버 회로 등이 형성된 소자 기판에 잉크 공급을 위한 관통 구멍을 형성한 후, 감광성 네가티브 레지스트로 잉크 유로벽이 되는 패턴을 형성하고, 여기에 전기 주조법이나 엑시머 레이저 가공에 의해 잉크 토출 구멍을 형성한 플레이트를 접착하여 제조하는 방법 (예를 들면, 미국 특허 제6,179,413호 등)

- 상기 제법과 마찬가지로 형성한 소자 기판을 준비하고, 접착층을 도포한 수지 필름(통상은 폴리이미드가 바람직하게 사용됨)에 엑시머 레이저로서 잉크 유로 및 잉크 토출 구멍을 가공하고, 이어서 이 가공된 액체 유로 구조체 플레이트와 상기 소자 기판을 열압을 부여하여 접합시키는 방법 (예를 들면, 미국 특허 제6,158,843호 등) 등을 들 수 있다.

상기 제법에 의한 잉크젯 헤드에서는 고화질 기록을 위해 미소 액적의 토출을 가능하게 하기 위해, 토출량에 영향을 미치는 히터와 토출 구멍간의 거리를 가능한 한 짧게 하지 않으면 안된다. 따라서, 잉크 유로 높이를 낮추거나, 잉크 유로의 일부로서 액체 토출 에너지 발생부와 접하는 기포 발생실로서의 토출 챔버 및 토출 구멍의 크기를 작게 할 필요도 있다. 즉, 상기 제법의 헤드로 미소 액적을 토출할 수 있게 하기 위해서는, 기판 상에 적층하는 액체 유로 구조체의 박막화가 필요하게 된다. 그러나, 박막의 액체 유로 구조체 플레이트를 고정밀도로 가공하여 기판에 접합시키는 것은 매우 곤란하다.

이들 제법의 문제를 해결하기 위해 일본 특허 공고 (평)6- 45242호 공보에서는, 액체 토출 에너지 발생 소자를 형성한 기판 상에 감광성 재료로서 잉크 유로의 형을 패턴닝하고, 이어서 형 패턴을 피복하도록 상기 기판 상에 피복 수지층을 도포하고, 이 피복 수지층에 상기 잉크 유로 형에 연통되는 잉크 토출 구멍을 형성한 후, 형에 사용한 감광성 재료를 제거하여 이루어지는 잉크젯 헤드의 제법(이하, '주형법'이라고도 함)을 개시하고 있다. 이 헤드의 제조 방법에서는 감광성 재료로서, 제거의 용이성면에서 포지티브형 레지스트가 사용되고 있다. 또한, 이 제법에 의하면 반도체의 포토리소그래피의 수법을 적용하고 있기 때문에 토출 구멍 등의 형상에 관하여 매우 고정밀도로 미세한 가공이 가능하다. 그러나, 이 반도체의 제조 방법을 적용한 제법에 있어서는 기본적으로 잉크 유로 및 토출 구멍 근방의 형상 변경은 소자 기판과 평행한 2차원 방향에서의 변경으로 한정되어 버린다. 즉, 잉크 유로 및 토출 구멍 형에 감광성 재료를 사용함으로써 감광재층을 부분적으로 다층화할 수 없기 때문에, 잉크 유로 등의 형에 있어서 높이 방향으로 변화를 준 소정의 패턴을 얻을 수 없다(소자 기판에서부터 높이 방향의 형상이 하나로 한정되어 버림). 그 결과, 고속으로 안정된 토출을 실현하기 위한 잉크 유로 설계의 걸림돌이 되어 버린다.

한편, 일본 특허 공개 (평)10- 291317호 공보에서는 액체 유로 구조체의 엑시머 레이저 가공시에 레이저 마스크의 불투명도를 부분적으로 변화시켜 수지 필름의 가공 깊이를 제어하여 3차원 방향, 즉 소자 기판과 평행한 면내 방향과 이 소자 기판으로부터의 높이 방향에서의 잉크 유로의 형상 변경을 실현하는 것을 개시하고 있다. 이러한 레이저 가공에서의 깊이 방향의 제어는 원리적으로는 가능하지만, 이들 가공에 사용되는 엑시머 레이저는 반도체 노광에 사용되는 엑시머 레이저와 달리 광대역에서 높은 휘도의 레이저가 사용되어 레이저 조사면 내에서의 조도 변동을 억제하여 레이저 조도의 안정화를 실현하는 것이 매우 곤란하다. 특히, 고화질의 잉크젯 헤드에 있어서는, 각 토출 노즐 상호간의 가공 형상의 변동에 따른 토출 특성의 불균일이 인쇄 화상의 불균일로서 인식되어, 가공 정밀도 향상을 실현하는 것이 큰 과제가 된다.

또한, 레이저 가공면에 설치되는 테이퍼에 의해 미세한 패턴 형성이 불가능한 경우가 많다.

그런데, 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에서는 기판 상에 네가티브형 레지스트의 제1층을 형성한 후 원하는 패턴의 잠상을 형성하고, 또한 제1층 상에 네가티브형 레지스트의 제2층을 피복한 후, 이 제2층에만 원하는 패턴의 잠상을 형성하고, 마지막으로 상하 각층의 패턴 잠상을 현상하는 방법에 있어서, 사용하는 상하 2층의 네가티브형 레지스트는 각각 감광 파장역을 변화시킨 것이며, 상하 양방의 네가티브 레지스트가 자외선(UV)에 감응하거나, 또는 네가티브형 상층 레지스트는 자외선(UV)에 감응하고, 네가티브형 하층 레지스트는 Deep- UV, 전자선 또는 X선 등의 전리 방사선에 감응하는 것을 이용하는 방법이 개시되어 있다. 이 제법에 의하면, 감광 파장 영역이 다른 상하 2층의 네가티브형 레지스트를 사용함으로써 기판과 평행한 방향에 대해서 뿐 만아니라, 기판에서부터 높이 방향에 대해서도 형상을 바꾼 패턴 잠상을 형성할 수 있다.

따라서, 본 발명자들은 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에 개시된 기술을 상기한 주형법에 적용하는 것에 대하여 예의 검토하였다. 즉, 주형법에서의 잉크 유로 형의 형성에 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에 기재된 기술을 적용하면, 잉크 유로 등의 형으로 사용되는 포지티브형 레지스트의 높이를 극소적으로 바꿀 수 있을 것이라고 생각하였다.

실제로, 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 용해 제거가 가능하고, 자외선(UV)에 감응하는 것으로서 알칼리 가용성 수지(노불락 수지나 폴리비닐페놀)와 나프토퀴논디아지드 유도체의 혼합제로 이루어지는 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트를 사용하고, 전리 방사선에 감응하는 것으로서는 폴리메틸이스프로페닐케톤(PMIPK)을 사용하여 기판에 대하여 상하 패턴이 다른 형을 형성하고자 시도하였다. 그런데, 이 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트는 PMIPK의 현상액에 순간적으로 용해되어 2층의 패턴 형성은 불가능하였다.

따라서, 주형법에 있어서 기판에 대하여 높이 방향의 형상을 바꾼 형 패턴을 형성할 수 있는 상층과 하층의 포지티브형 감광 재료의 바람직한 조합을 발견하고자 시도하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 여러가지 사항을 감안하여 이루어진 것으로서, 저렴하고 정밀하며 신뢰성도 높은 액체 토출 헤드 및 이 헤드의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

특히, 본 발명은 잉크 유로의 3차원적인 형상을 최적화하여 고속으로 메니스커스의 진동을 억제하여 잉크를 재충전할 수 있는 잉크 유로 형상과 그의 헤드를 제조하는 제조 방법에 관한 것이다.

또한, 액체 유로가 양호한 정밀도로 정확하게, 또한 양호한 수율로 미세 가공된 구성을 갖는 액체 토출 헤드를 제조할 수 있는 신규한 액체 토출 헤드의 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

또한, 기록 액체와의 상호 영향이 적고, 기계적 강도 및 내약품성이 우수한 액체 토출 헤드를 제조할 수 있는 신규한 액체 토출 헤드의 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 고정밀도로 3차원 형상의 액체 유로를 형성하는 제조 방법을 실현하고, 이어서 이 제법에 의해 실현할 수 있는 양호한 액체 유로 형상을 발견한 것을 특징으로 한다.

제1의 발명은 기판 상에 열가교된 포지티브형 감광성 재료층(제1의 포지티브형 감광성 재료층)을 형성하고, 이 제1의 포지티브형 감광성 재료층 상에 감광 파장역이 제1의 포지티브형 감광성 재료층과 다른 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계, 우선 제2의 포지티브형 감광성 재료층의 원하는 영역만을 분해시킨 후 현상하여, 이 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 패턴을 형성하는 단계, 및 제1의 포지티브형 감광성 재료층의 소정의 영역을 분해시킨 후 현상하여, 상기 제1의 포지티브형 감광성 재료층에 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 형성된 패턴과 다른 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 미세 구조체의 제조에 있어서,

제1의 포지티브형 감광성 재료층이, 메타크릴레이트를 주성분으로 하고, 열가교 인자로서 메타크릴산을 포함하는 메타크릴계 공중합체 복합물로 이루어진 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트이며, 메타크릴산 단위가 2 내지 30 중량%, 공중합체의 분자량이 5000 내지 50000이며,

제2의 포지티브형 감광성 재료층이 폴리메틸이스프로페닐케톤을 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트인 것을 특징으로 하는 미세 구조체의 제조 방법을 제안한다.

제2의 발명은 액체 토출 에너지 발생 소자를 형성한 기판 상의 액체 유로 형성 부분에 제거 가능한 수지로서 형 패턴을 형성하는 단계, 및 이 형 패턴을 피복하도록 상기 기판 상에 피복 수지층을 도포하여 경화시킨 후, 상기 형 패턴을 용해 제거하여 액체 유로를 형성하는 단계를 포함하는 액체 토출 헤드의 제조 방법에 있어서,

상기 형 패턴을 형성하는 단계가 기판 상에 열가교 반응을 이용하여 열가교된 포지티브형 감광성 재료층(제1의 포지티브형 감광 재료층)을 형성하는 단계, 이 제1의 포지티브형 감광성 재료층 상에 감광 파장역이 제1의 포지티브형 감광 재료층과 다른 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계, 2층의 포지티브형 감광성 재료층이 형성된 기판면에 제2의 포지티브형 감광성 재료층 노광용 전리 방사선에 의해 상기 제2의 포지티브형 감광성 재료층의 원하는 영역만을 분해시킨 후, 현상하여 상기 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 원하는 패턴을 형성하는 단계, 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층 상에 원하는 패턴이 형성된 기판면에 제1의 포지티브형 감광 재료층 노광용 전리 방사선으로 제1의 포지티브형 감광성 재료층의 소정 영역을 분해시킨 후, 현상하여 상기 제1의 포지티브형 감광성 재료층에 원하는 패턴을 형성하는 단계를 순차적으로 포함하며,

제1의 포지티브형 감광성 재료층이 메타크릴레이트를 주성분으로 하고, 열가교 인자로서 메타크릴산을 포함하는 메타크릴계 공중합체 복합물로 이루어진 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트이며, 메타크릴산 단위가 2 내지 30 중량%, 공중합체의 분자량이 5000 내지 50000이며,

제2의 포지티브형 감광성 재료층이 폴리메틸이소프로페닐케톤을 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트인 것을 특징으로 하는 액체 토출 헤드의 제조 방법을 제공한다.

상기한 제1 및 제2의 발명에 있어서, 하층의 포지티브형 감광성 재료층이 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트이고, 열가교 인자로서 메타크릴산을 포함하는 2원소계 공중합체 재료이고, 상층의 포지티브형 감광성 재료층이 폴리메틸이소프로페닐케톤을 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 상기와 같은 액체 토출 헤드의 제조 방법으로 제조한 액체 토출 헤드도 포함한다.

또한, 상기와 같은 본 발명의 제법에 의한 액체 토출 헤드는 액체 유로의 중간에 먼지 포착용 기동상 부재가 상기 액체 유로를 구성하는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하며, 이 기동상 부재는 상기 기판에 도달되어 있지 않는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기와 같은 본 발명의 제법에 의한 액체 토출 헤드는, 상기 액체 유로 각각에 공통적으로 연결되는 액체 공급 구멍이 상기 기판에 형성되고, 이 액체 공급 구멍의 개구 연부에서의 액체 유로 높이보다 상기 액체 공급 구멍의 중심부에서의 액체 유로 높이가 낮은 것이 바람직하다.

또한, 상기와 같은 본 발명의 제법에 의한 액체 토출 헤드는, 액체 토출 에너지 발생 소자 상의 기포 발생실의 단면 형상이 볼록 형상을 갖는 것이 바람직하다.

이어서, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명에 의한 액체 토출 헤드의 제조에 있어서는, 액체 토출 헤드 특성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자 중 하나인 토출 에너지 발생 소자(예를 들면 히터)와 오리피스(토출 구멍)간의 거리 및 이 소자와 오리피스 중심과의 위치 정밀도를 매우 쉽게 설정할 수 있다는 이점을 갖는다. 즉, 본 발명에 따르면, 2회에 걸친 감광성 재료층의 도포막 두께를 제어함으로써 토출 에너지 발생 소자와 오리피스간에 거리를 설정하는 것이 가능하며, 이 감광성 재료층의 도포막 두께는 종래 사용되는 박막 코팅 기술에 의해 양호한 재현성으로 엄밀하게 제어할 수 있다. 또한, 토출 에너지 발생 소자와 오리피스의 위치 맞춤은 포토리소그래피 기술에 의한 광학적인 위치 맞춤이 가능하며, 종래 액체 토출 기구 헤드의 제조에 사용되어 온 액체 유로 구조체 플레이트를 기판에 접착하는 방법에 비하여 비약적으로 높은 정밀도의 위치 맞춤이 가능하다.

또한, 용해가능한 레지스트층으로서 폴리메틸이소프로페닐케톤(PMIPK)이나 폴리비닐케톤 등이 알려져 있다. 이들 포지티브형 레지스트는 파장 290 nm 부근에 흡수 피크를 갖는 레지스트이며, 이 레지스트와는 다른 감광 파장역의 레지스트와 조합함으로써 2층 구성의 잉크 유로 형을 형성할 수 있다.

그런데, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 용해 가능한 수지로서 잉크 유로 형을 형성하고, 유로 부재가 되는 수지로 피복한 후, 마지막으로 그 형 재료를 용해 제거하는 것을 특징으로 한다. 따라서, 이 제법에 적용할 수 있는 형 재료는 마지막으로 용해, 제거되어야 한다. 패턴을 형성하고, 패턴링 후에 이 패턴을 용해할 수 있는 가용성 레지스트는 반도체 포토리소그래피 공정에서 범용적으로 적용되는 알칼리 가용성 수지(노블락 수지나 폴리비닐페놀)와 나프토퀴논디아지드 유도체와의 혼합계로 이루어지는 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트 또는 전리 방사선 분해형 레지스트의 2종이 있다. 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트의 일반적인 감광 파장역은 400 내지 450 nm이며, 상기 폴리메틸이소프로페닐케톤(PMIPK)과는 감광 파장역이 다르지만, 이 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트는 실제 PMIPK의

현상액에 순간적으로 용해되어 버려 2층의 패턴 형성에는 적용할 수 없다.

한편, 전리 방사선 분해형 레지스트 중 하나인 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 등의 메타크릴레이트(메타크릴산 에스테르)로 구성되는 고분자 화합물은 감광 파장 220 nm 이하의 영역에 피크를 갖는 포지티브형 레지스트이며, 또한 열가교 인자로서 메타크릴산을 포함하는 메타크릴계 공중합체 복합물을 이용함으로써 열가교된 막 자체의 미노광 부분은 PMIPK의 현상액에서는 거의 용해되지 않아 2층의 패턴 구성에 적용할 수 있다. 따라서, 이 레지스트(P(MMA - MAA)) 상에 상기한 PMIPK로 구성되는 레지스트층(PMIPK)을 형성하여 우선 제2의 레지스트의 파장대인 290 nm 부근의 파장대(260 내지 330 nm)에서 상층의 PMIPK를 노광, 현상하고, 이어서 제1의 파장대인 파장대 (210 내지 330 nm)의 전리 방사선으로 하층의 PMMA를 노광, 현상함으로써 2층의 잉크 유로 형 패턴을 형성할 수 있다.

본 발명에 가장 바람직한 열가교형 레지스트란, 가교기로서 메타크릴산을 공중합한 메타크릴레이트를 들 수 있다. 메타크릴레이트로서는 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 부틸, 메타크릴산 페닐 등을 들 수 있다.

가교 성분의 공중합비는 하층 레지스트의 막두께에 의해 최적화하는 것이 바람직하지만, 열가교 인자인 메타크릴산의 공중합량으로서는 2 내지 30 중량%가 바람직하고, 2 내지 10 중량%가 더욱 바람직하다. 또한, 메타크릴레이트와 메타크릴산의 메타크릴계 공중합체의 분자량으로서는 5000 내지 50000이 바람직하다. 분자량이 커지면 용매 코팅 용도에서의 용제로의 용해도가 저하되고, 용해되었다고 해도 용액 자체의 점도가 지나치게 높아져 스핀 코팅법에 의한 도포 공정에서 막두께의 균일성이 저하되어 버린다.

또한, 분자량이 크면 제1의 파장대인 210 내지 330 nm 영역의 전리 방사선에 대한 분해 효율이 나빠지고, 원하는 막 두께로 원하는 패턴을 형성하기 위한 노광량이 매우 많이 필요해지며, 현상액에 대한 현상성도 악화되어 형성하는 패턴 정밀도를 열화시키게 된다. 반면에, 분자량이 지나치게 적어지면 용제로의 용해도가 매우 높아지고, 용액의 점도가 현저하게 저하되어 원하는 막두께를 스핀 코팅법으로 형성할 수 없게 된다. 따라서, 메타크릴레이트와 메타크릴산의 2원소계 공중합체의 분자량으로서는 5000 내지 30000이 바람직하다.

또한, 메타크릴계 공중합체는 메타크릴레이트 및 메타크릴산을 중합 용매, 예를 들면 톨루엔, 크실렌에 용해하고, 아조계 중합 촉매 또는 과산화물 중합 촉매의 존재하에서 통상 중합 용매의 비점 이하 실온 이상으로 가열함으로써 제조된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 메타크릴계 공중합체는 가열에 의해 가교되는 성질이 있기 때문에, 중합은 60 내지 80 °C에서 행하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명의 제조 방법에 의한 잉크 유로 형성의 공정 흐름을 설명한다.

도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1g에 하층 레지스트로서 열가교된 포지티브형 레지스트를 적용한 가장 바람직한 공정 흐름을 나타낸다. 도 2a 및 2b는 도 1의 공정 연속을 나타낸다.

도 1a에서 기판 (31) 상에 열가교된 포지티브형 레지스트층 (32)를 도포하여 베이킹하며, 도포는 스핀 코팅이나 바 코팅 등의 범용적인 용매 코팅법을 적용할 수 있다. 또한, 베이킹 온도는 열가교 반응이 행해지는 160 내지 220 °C에서 30분 내지 2시간이 바람직하다.

이어서, 도 1b에 나타난 바와 같이 열가교된 포지티브형 레지스트의 상층에 PMIPK를 주성분으로 하는 포지티브형 레지스트층 (33)을 도포하여 베이킹한다. 일반적으로는, 상층의 PMIPK 도포시의 도포 용제에 의해 하층도 약간 용해되어 상용층이 형성되지만, 본 구성에서는 열가교형이 사용되기 때문에 상용층은 전혀 형성되지 않는다.

이어서, 도 1c에 나타난 바와 같이 포지티브형 레지스트층 (33)인 PMIPK 층을 노광하고, 290 nm 부근의 광을 양호하게 반사하는 쿨드 미러를 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 우시오 덴끼(주) 제조의 마스크 얼라이너 UX- 300 OSC를 적용하여 파리는 렌즈를 포함하는 적분기에 앞서 260 nm 이하의 광을 차단하는 커트 필터를 사용함으로써, 도 4에 나타난 바와 같이 제2의 파장대인 260 내지 330 nm의 광만을 기판 상에 투과시킬 수 있다.

이어서, 도 1d에 나타난 바와 같이 상층 레지스트층 (33)을 현상하며, 이 때 현상은 PMIPK의 현상액인 메틸이소부틸 케톤을 이용하는 것이 바람직하지만, PMIPK의 노광부를 용해하고 미노광부를 용해하지 않는 용제라면 어떠한 것이든 적용할 수 있다.

또한, 도 1e에 나타난 바와 같이 하층의 열가교된 포지티브형 레지스트층 (32)를 상기 커트 필터를 사용하지 않고, 도 5에 나타난 바와 같이 제1의 파장대인 210 내지 330 nm의 광을 이용하여 노광한다. 이 때, 상층의 PMIPK는 포토마스크 (37)에 의해 광조사되지 않기 때문에 감응하지 않는다.

이어서, 도 1f에 나타난 바와 같이 열가교된 포지티브형 레지스트층 (32)를 현상하며, 현상은 상층 PMIPK의 현상액과 동일하며 상층 패턴으로의 현상액의 영향을 없앨 수 있는 메틸이소부틸케톤으로 행하는 것이 바람직하다.

이어서, 도 1g에 나타난 바와 같이 하층의 열가교된 포지티브형 레지스트층 (32) 및 상층의 포지티브형 레지스트층 (33)을 피복하도록 액체 유로 구조체 재료 (34)를 도포하며, 도포는 범용적인 스프인 코팅과 같은 용매 코팅법을 적용할 수 있다.

여기서 사용하는 액체 유로 구조체 재료로서는, 상온에서 고체상인 에폭시 수지이고, 광조사에 의해 양이온을 발생시키는 오늄염을 주성분으로 하는 재료가 바람직하다. 액체 유로 구조체 재료는 네가티브형의 특성을 갖는다. 또한, 상세하게는 일본 특허 제3143307호에 기재되어 있다.

좀더 구체적으로, 에폭시 수지의 양이온 중합 경화물은 통상의 산무수물 또는 아민에 의한 경화물에 비하여 높은 가교 밀도(고 Tg)를 갖기 때문에 구조체 재료로서 우수한 특성을 나타낸다. 또한, 상온에서 고체상의 에폭시 수지를 사용함으로써 광조사에 의해 양이온 중합 개시제로부터 발생하는 중합 개시종의 에폭시 수지 중으로의 확산이 억제되며, 우수한 패터닝 정밀도 및 형상을 얻을 수 있다.

본 발명에서 사용하는 고체상의 에폭시 수지로서는 비스페놀 A와 에피클로로히드린과의 반응물 중 분자량이 대략 900 이상인 것, 브롬 함유 비스페놀 A와 에피클로로히드린과의 반응물, 페놀노볼락 또는 o- 크레졸노볼락과 에피클로로히드린과의 반응물, 일본 특허 공개 (소)60- 161973호 공보, 일본 특허 공개 (소)63- 221121호 공보, 일본 특허 공개 (소)64- 9216호 공보 및 일본 특허 공개 (평)2- 140219호 공보에 기재된 옥시시클로헥산 골격을 갖는 다관능성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

또한, 여기서 사용하는 에폭시 수지에 있어서, 바람직하게는 에폭시 당량이 2000 이하, 더욱 바람직하게는 1000 이하인 것이 바람직하다. 이것은 에폭시 당량이 2000을 초과하면 경화 반응시 가교 밀도가 저하되고, 경화물의 Tg 또는 열변형 온도가 저하되거나, 밀착성, 내인크성에 문제가 생기는 경우가 있기 때문이다.

에폭시 수지를 경화시키기 위한 양이온 광중합 개시제로서는, 방향족 요오도늄염, 방향족 술포늄염[J. POLYMER SC I: Symposium No.56 383- 395(1976) 참조]이나 아사히 덴카 고교 가부시키 가이샤에서 시판되고 있는 SP- 150 및 SP- 170 등을 들 수 있다.

상기 복합물에 대하여 필요에 따라 첨가제 등을 적절하게 첨가할 수 있다. 예를 들면, 에폭시 수지의 탄성률을 낮출 목적으로 가요성 부여제를 첨가하거나, 또는 기판과의 밀착력을 한층 더 얻기 위해서 실란 커플링제를 첨가하는 것 등을 들 수 있다.

도 2a에서는 액체 유로 구조체 재료에 광조사를 행하는 공정을 나타냈는데, 인크 토출 구멍이 되는 부분에 광을 조사시키지 않는 포토마스크 (38)을 적용하고 있다.

이어서, 도 2b에 나타난 바와 같이 감광성 액체 유로 구조체 재료 (34)에 대하여 인크 토출 구멍 (35)의 패턴을 현상한다. 이 패턴 노광은 범용적인 노광 장치 중 어떠한 것이든 적용할 수 있다. 이 감광성 액체 유로 구조체 재료의 현상은 PMIPK를 용해하지 않는 크실렌과 같은 방향족 용제로서 행하는 것이 바람직하다.

또한, 액체 유로 구조체 재료층 상에 발수성 피막을 형성하고자 하는 경우에는, 일본 특허 공개 2000- 326515호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 감광성 발수재층을 형성하고, 일괄적으로 노광, 현상함으로써 실시할 수 있다. 이 때, 감광성 발수층의 형성은 적층에 의해 실시할 수 있다.

이어서, 도 2c에 나타난 바와 같이 액체 유로 구조체 재료층 너머로 300 nm 이하의 전리 방사선을 조사한다. 이것은 PMIPK나 가교형 레지스트를 분해하여 저분자화하고, 제거를 쉽게 행할 수 있는 것을 목적으로 한다.

마지막으로, 형으로 사용한 포지티브형 레지스트 (32) 및 (33)을 용제로 제거한다. 이에 따라, 도 2d에 나타난 바와 같이 토출 챔버를 포함하는 액체 유로 (39)가 형성된다.

이상 기재한 공정을 적용함으로써, 인크 공급 구멍으로부터 히터까지의 인크 유로의 높이를 변화시킬 수 있다.

이러한 제법에 의해, 인크 공급 구멍으로부터 히터까지의 인크 유로의 높이를 변화시키는 것이 가능해진다. 인크 공급 구멍으로부터 토출 챔버까지의 인크 유로 형상을 최적화하는 것은, 토출 챔버에 인크를 재충전하는 속도와 큰 관계를 가질 뿐만 아니라, 토출 챔버간의 크로스토크를 저감시키는 것이 가능하다. 트루에바(Trueba) 등의 미국 특허 제4,882,595호 명세서에는, 기판 상에 감광성 레지스트로부터 형성되는 인크 유로의 2차원적, 즉 이 기판과 평행 방향의 형상과 상기 특성과의 관계를 개시하고 있다. 한편, 머티(Murthy) 등의 일본 특허 공개 (평)10- 291317호 공보에는 수지성의 액체 유로 구조체 플레이트를 엑시머 레이저로써 기판에 대하여 면내 방향과 높이 방향의 3차원 방향으로 가공하여, 인크 유로의 높이를 변화시키는 것을 개시하고 있다.

그러나, 엑시머 레이저에 의한 가공은, 가공시 열에 의한 필름의 팽창 등에 의해 충분한 정밀도를 실현할 수 없는 경우가 많다. 특히, 엑시머 레이저에 의한 수지 필름의 깊이 방향의 가공 정밀도는 레이저의 조도 분포나 레이저광의 안정성에 영향을 받으므로, 잉크 유로 형상과 토출 특성간의 상관 관계를 명확하게 할 수 있는 정밀도를 확보할 수 없다. 따라서, 일본 특허 공개 (평)10- 291317호 공보에 서는 잉크 유로의 높이와 토출 특성과의 명확한 상관 관계는 기재되어 있지 않다.

본 발명에 따른 제법은 반도체 제조 기술에서 사용되는 스핀 코팅 등과 같은 용매 코팅법에 의해 실시되기 때문에, 잉크 유로의 높이는 매우 고정밀도로 안정적으로 형성될 수 있다. 또한, 기판에 대하여 평행 방향의 2차원적인 형상은 반도체의 포토리소그래피 기술을 이용하여 서브미크론의 정밀도를 실현하는 것이 가능하다.

이들 제법을 적용하여 본건 발명자들이 잉크 유로 높이와 토출 특성의 상관 관계를 검토하여, 이하의 발명을 완성하였다. 도 6a 내지 도 9b를 사용하여 본 발명의 제법을 적용한 액체 토출 헤드의 바람직한 실시양태를 설명한다.

본 발명의 제1 실시양태의 액체 토출 헤드는 도 6a에 나타난 바와 같이, 잉크 공급 구멍 (42)의 단부 (42a)에서 토출 챔버 (47)에 이르기까지의 잉크 유로의 높이를, 토출 챔버 (47)에 인접하는 부분에서 낮게 하는 것을 특징으로 한다.

도 6b는 상기 제1 실시양태와 비교를 위한 잉크 유로의 형상을 나타낸다. 토출 챔버 (47)에 잉크를 재충전하는 속도는, 잉크 공급 구멍 (42)로부터 토출 챔버 (47)까지의 잉크 유로의 높이가 높을 수록 잉크의 흐름 저항을 낮출 수 있기 때문에 고속이 된다. 그러나, 상기 잉크 유로의 높이를 높게 한 경우, 토출 압력이 잉크 공급 구멍 (42)측으로 방출되어, 에너지 효율이 저하되고 토출 챔버 (47)간의 크로스토크도 심해진다.

따라서, 잉크 유로의 높이는 상기 2가지 특성을 감안하여 설계되며, 본 제법을 적용함으로써 또한 잉크 유로의 높이를 변화시키는 것이 가능해진다. 따라서, 도 6a의 잉크 유로 형상을 실현할 수 있다.

상기 헤드는 잉크 공급 구멍 (42)로부터 토출 챔버 (47) 근방까지 잉크 유로의 높이를 높임으로써 잉크의 흐름 저항을 저하시켜 고속으로 잉크를 재충전할 수 있게 한다. 또한, 토출 챔버 (47) 근방에서는 잉크 유로의 높이를 낮게 함으로써, 토출 챔버 (47)에서 발생하는 잉크 공급 구멍 (42) 측으로의 에너지의 방출을 억제하여 크로스토크를 방지하는 구성으로 되어 있다.

다음으로, 본 발명의 제2 실시양태의 헤드는 도 7에 나타난 바와 같이, 잉크 유로 중간에 기둥상의 먼지 포착 부재(이하, 「노즐 필터」라고 함)를 형성한 것을 특징으로 한다.

특히 도 7a에서는, 노즐 필터 (58)을 기판 (51)에 도달하지 않은 형상으로 하고 있다. 또한 도 7b에서는 기판(51)과 접촉하는 노즐 필터 (59)를 나타낸다. 이러한 노즐 필터 (58) 및 (59)는 잉크의 흐름 저항을 높여, 잉크의 토출 챔버 (57)로의 재충전 속도를 느리게 하는 원인이 된다. 그러나, 고화질을 실현하는 잉크젯 헤드의 잉크 토출 구멍은 매우 작아, 상기 노즐 필터를 설치하지 않은 경우, 먼지 등이 잉크 유로나 토출 구멍에 차서, 잉크젯 헤드의 신뢰성을 대폭 저하시켜 버린다.

본 발명에서는 인접하는 노즐 필터간의 간격을 종래와 동일하게 한 채로, 잉크 유로 면적을 최대로 할 수 있기 때문에, 잉크의 흐름 저항의 증대를 억제하며 먼지를 포착할 수 있다. 즉, 기둥형의 노즐 필터를 액체 유로에 설치하더라도, 잉크의 흐름 저항이 높아지는 일이 없도록 잉크 유로 높이를 변화시킬 수 있다.

예를 들면, 직경 10 μm 를 초과하는 먼지를 포착하는 경우, 인접하는 노즐 필터간의 거리를 10 μm 이하로 할 수 있다. 이 때, 노즐 필터를 구성하는 기둥을 보다 바람직하게는 도 7a에 나타난 바와 같이 기판 (51)까지 도달하지 않는 구성으로 함으로써 유로 단면적을 크게 할 수 있다.

다음으로, 본 발명의 제3 실시양태의 액체 토출 헤드는 도 8a에 나타난 바와 같이, 잉크 공급 구멍 (62)의 중심부에 대응하는 액체 유로 구조체 재료 (65)의 잉크 유로 높이를 잉크 공급 구멍 (62)의 개구 연부 (62b)에 대응하는 잉크 유로부보다 낮게 하고 있다. 도 8b는 상기 제3 실시양태와 비교를 위한 잉크 유로 형상을 나타낸다. 도 6a를 참조하여 상술한 헤드 구성에 있어서, 잉크 공급 구멍 (42)의 단부 (42a)에서 토출 챔버 (47)까지의 잉크 유로의 높이를 높게 한 경우, 도 8b에 나타난 바와 같이 잉크 공급 구멍 (62)에 대응하는 액체 유로 구조체 재료 (65)의 막두께도 얇아져서 잉크젯 헤드의 신뢰성이 매우 저하될 가능성이 있다. 예를 들면, 기록 중에 종이젼이 발생한 경우, 액체 유로 구조체 재료 (65)를 형성하는 막이 찢어져 잉크가 새는 경우가 추정된다.

그러나, 본 제법에서는 도 8a에 나타난 바와 같이, 잉크 공급 구멍 (62)의 개구 대부분에 대응하는 액체 유로 구조체 재료 (65)를 두껍게 하고, 잉크 공급에 필요한 잉크 공급 구멍 (62)의 개구 연부 (62b) 부근에 대응하는 부분만의 유로 높이를 높게 함으로써 상술한 폐해를 피할 수 있다. 액체 유로 구조체 재료 (65)로써 유로 높이를 높게 구성하는 부분에서, 잉크 공급 구멍 개구 연부 (62b)로부터 거리는 설계된 잉크젯 헤드의 토출량이나 잉크 점도에 의해 결정되지

만, 일반적으로는 10 내지 100 μm 정도가 바람직하다.

다음으로, 본 발명의 제4 실시양태의 액체 토출 헤드는 도 9a에 나타난 바와 같이, 토출 챔버 (77)의 토출 구멍 형상이 볼록한 단면 형상인 것을 특징으로 한다. 도 9b는 상기 제4 실시양태와 비교를 위한 토출 챔버의 토출 구멍 형상을 나타낸다. 잉크의 토출 에너지는 히터 상부의 토출 구멍 형상으로 규정되는 잉크의 흐름 저항에 의해 변화한다. 종래 제법에서 토출 구멍 형상은 액체 유로 구조체 재료의 패터닝에 의해 형성되기 때문에 마스크에 형성된 토출 구멍 패턴이 투영된 형상이 된다. 따라서, 토출 구멍은 원리적으로는 액체 유로 구조체 재료 표면의 토출 구멍 개구 면적과 동일한 면적으로 액체 유로 구조체 재료층을 관통하여 형성된다.

그러나, 본 발명의 제법에서는, 하층 재료와 상층 재료의 패턴 형상을 변화시킴으로써 토출 챔버 (77)의 토출 구멍 형상을 볼록 형상으로 형성할 수 있다. 이것은 잉크 토출 속도를 빠르게 하고, 잉크의 직진성을 증가시키는 효과가 있으므로, 보다 고화질의 기록을 행할 수 있는 기록 헤드를 제공할 수 있다.

<발명의 실시양태>

이하, 필요에 따라서 도면을 참조하면서, 본 발명을 상세히 설명한다.

(제1의 실시양태)

도 10 내지 19의 각각에는 본 발명의 방법에 따른 액체 분사 기록 헤드의 구성과 그의 제작 순서의 일례가 나타나 있다. 여기서 제1 포지티브형 감광성 재료층과 제2 포지티브형 감광성 재료층 상하 관계에 대하여 이들 주요부를 사용하여 모식적으로 나타내므로, 그 밖의 구체적인 구조에 대해서는 적절하게 생략하고 있다.

본 실시양태에서는, 2개의 오리피스(토출 구멍)를 갖는 액체 분사 기록 헤드가 나타나 있지만, 물론 이 이상의 오리피스를 갖는 고밀도 멀티어레이 액체 분사 기록 헤드의 경우에도 동일한 것은 물론이다.

본 실시양태에 있어서, 예를 들면 도 10에 나타내는 것과 같은, 유리, 세라믹, 플라스틱 또는 금속으로 이루어지는 기판 (201)이 사용된다. 또한, 도 10은 감광성 재료층 형성 전의 기판의 모식적 사시도이다.

이러한 기판 (201)은 액체 유로벽 부재의 일부로서 기능하고, 후술하는 감광성 재료층으로 이루어지는 액체 유로 구조체의 지지체로서 기능할 수 있는 것이면, 그 형상, 재질 등 특별히 한정없이 사용할 수 있다. 상기 기판 (201) 상에는 전기 열변환 소자 또는 압전 소자와 같은 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)가 원하는 갯수로 배치된다(도 10에서는 2개가 예시됨). 이러한 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)에 의해 기록 소적을 토출시키기 위한 토출 에너지가 기록액에 제공된다.

부가적으로, 예를 들면 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)로서 전기 열변환 소자가 사용될 때에는, 이 소자가 근방의 기록액을 가열함으로써 토출 에너지를 발생시킨다. 또한, 예를 들면 압전 소자가 사용될 때에는, 이 소자의 기계적 진동에 의해 토출 에너지가 발생된다.

또한, 이러한 소자 (202)에는 이들 소자를 작동시키기 위한 제어 신호 입력용 전극(도시하지 않음)이 접속되어 있다. 또한, 일반적으로 이들 토출 에너지 발생 소자 (202)의 내구성(耐用性) 향상을 목적으로, 보호층을 비롯한 각종 기능이 설치된다. 본 발명에서도 이와 같은 기능층을 설치하는 것이 가능하다.

가장 범용적으로는 기판 (201)으로서 실리콘이 적용된다. 즉, 토출 에너지 발생 소자를 제어하는 드라이버나 논리 회로 등은 범용적인 반도체 제법으로써 생산되기 때문에, 이 기판에 실리콘을 적용하는 것이 바람직하다. 또한, 이 실리콘 기판에 잉크 공급을 위해 관통 구멍을 형성하는 방법으로서, YAG 레이저나 샌드 블러스트 등의 기술을 적용하는 것도 가능하다.

그러나, 하층 재료로서 열 가교형 레지스트를 적용하는 경우에는, 이 레지스트의 프리베이킹 온도는 상술한 바와 같이 매우 고온이고, 수지의 유리 전이 온도를 대폭 초과한다. 그 결과, 프리베이킹 중에 수지 피막이 관통 구멍으로 들어진다. 따라서, 레지스트 도포시에는 기판에 관통 구멍이 형성되지 않은 것이 바람직하다.

이러한 방법은 알칼리 용액에 의한 실리콘의 이방성 에칭 기술을 적용할 수 있다. 이 경우, 기판 이면에 내알칼리성의 질화 실리콘 등으로써 마스크 패턴을 형성하고, 기판 표면에는 같은 재질로 에칭 스톱퍼가 되는 멤브레인막을 형성해 둘 수도 있다.

계속해서 도 11에 나타난 바와 같이, 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)를 포함하는 기판 (201)상에 가교된 포지티브형 레지스트층 (203)을 형성한다. 이 재료는, 메틸메타크릴레이트와 메타크릴산의 90:10 비율의 공중합체(P(MMA-

MAA)로 표시함)로, 중량 평균 분자량(Mw) 33000, 수평균 분자량(Mn) 14000 및 분산도(Mw/Mn) 2.36이다.

여기서, 하층을 형성하는 열가교된 포지티브형 레지스트인 P(MMA- MAA)와, 상층을 형성하는 포지티브 레지스트인 PMIPK와의 흡수 스펙트럼의 차이를 도 22a 및 22b에 나타낸다. 도 22a 및 22b로 나타낸 바와 같이, 상하층을 형성하는 재료간의 흡수 스펙트럼의 차이에 의해, 노광시의 파장대를 선택적으로 변화시킴으로써 불룩형 형상의 형 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 상기 재료의 수지 입자를 시클로헥사논에 30 중량%의 농도로 용해하여 레지스트액으로서 사용하였다. 이 레지스트액은 스핀 코팅법으로써 상기 기판 (201)에 도포하고, 오븐에서 200 °C, 60 분간의 프리 베이킹을 행하여 가교시켰다. 형성된 피막의 막두께는 10 μm 이었다.

계속해서 도 12에 나타낸 바와 같이, 열가교된 포지티브형 레지스트층 (203)상에 PMIPK의 포지티브형 레지스트층 (204)를 도포하였다. PMIPK는 도포 오카 고교 가부시끼가이샤로부터 시판되는 ODUR- 1010을 수지 농도가 20 중량%가 되도록 조정하여 사용하였다. 프리베이킹은 핫 플레이트에서 120 °C, 6 분간 행하였다. 이 피막의 막두께는 10 μm 이었다.

계속해서 도 13에 나타낸 바와 같이, PMIPK의 포지티브 레지스트층(204)의 노광을 행하였으며, 이 때 노광 장치는 우시오 덴끼 제조 Deep UV 노광 장치: UX- 3000SC를 사용하여, 260 nm 이하의 광을 차폐하는 커트 필터를 장착하고, 도 4에 나타낸 바와 같은 제2의 파장대인 260 내지 330 nm대 영역으로 행하였다. 노광량은 10 J/cm² 이었다. 전리 방사선 (205)를 PMIPK에, 남기고 싶은 패턴을 그린 포토 마스크(206)을 통해 조사함으로써 노광하였다.

계속해서 도 14에 나타낸 바와 같이, PMIPK의 포지티브 레지스트층 (204)를 메틸이소부틸케톤에 1 분간 침지시킴으로써 현상을 행하여 패턴 형성하였다.

계속해서 도 15에 나타낸 바와 같이, 하층의 열가교된 포지티브형 레지스트층 (203)의 패턴링(노광 및 현상)을 행하였다. 노광 장치는 동일한 장치를 사용하여, 도 5에 나타낸 바와 같은 제1의 파장대인 210 내지 330 nm대 영역으로 행하였다. 이 때의 노광량은 35 J/cm² 이고, 현상은 메틸이소부틸케톤으로 행하였다. 노광은 전리 방사선을 열가교된 포지티브형 레지스트에, 남기고 싶은 패턴을 그린 포토마스크(도시하지 않음)를 통해 조사함으로써 수행하였다. 이 때, 마스크로부터의 회절광에 의해 상층의 PMIPK 패턴이 가늘어지기 때문에, PMIPK 잔존부는 그와 같은 가늘어짐을 가미하여 설계된다. 물론, 회절광의 영향이 없는 투영 광학계를 갖는 노광 장치를 사용한 경우에는, 가늘어짐을 가미한 마스크 설계를 행할 필요는 없다.

계속해서 도 16에 나타낸 바와 같이, 패턴링된 하층의 열가교된 포지티브형 레지스트층 (203)과 상층의 포지티브 레지스트층 (204)를 덮도록 액체 유리 구조체 재료 (207)층을 형성하였다. 이 층 (207)의 재료는 다이셀 가꾸고 고교 가부시끼가이샤로부터 시판되는 EHPE- 3150(50 부), 아사히 덴끼 고교 가부시끼가이샤로부터 시판되는 양이온 광중합 개시제 SP- 172(1 부) 및 닛본 유니카사로부터 시판되는 실란 커플링제 A- 187(2.5 부)를 도포 용제로서 사용된 크실렌 50 부에 용해시켜 제조 하였다.

액체 유리 구조체 물질 (207)의 도포는 스핀 코팅으로 행하고, 프리베이킹은 핫 플레이트에서 90 °C, 3 분간 행하였다.

계속해서 액체 유리 구조체 재료 (207)에 대하여 잉크 토출 구멍 (209)를 형성하기 위한 패턴 노광 및 현상을 행하였고, 이 때 패턴 노광은 범용적인 노광 장치 중 어떤 것을 적용해도 상관없다. 도시하지 않았지만, 노광시에는 잉크 토출 구멍이 되는 부분에 광을 조사시키지 않는 마스크를 사용하였다. 노광은 캐논 제조 마스크얼라이너 MPA- 600 Super를 사용하여, 노광량은 500 mJ/cm² 로 행하였다. 현상은 크실렌에 60 초간 침지한 다음 100 °C에서 1 시간 베이킹하여 액체 유리 구조체 재료의 밀착성을 높였다.

그 후, 도시하지 않았지만, 액체 유리 구조체 재료층 상에, 이 재료층을 알칼리 용액으로부터 보호하기 위하여 고리화 이소프렌을 도포하였다. 이 재료는 도꼬 오카 고교사로부터 OBC의 명칭으로 시판되는 재료를 사용하였다. 그 후, 실리콘 기판을 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 22 중량% 용액에, 83 °C에서 14.5 시간 침지하여, 잉크 공급을 위한 관통 구멍(도시하지 않음)을 형성하였다. 또한, 잉크 공급 구멍 형성을 위해 마스크 및 멤브레인으로서 사용된 질화 실리콘은 실리콘 기판에 미리 패턴링되어 있다. 이러한 이방성 에칭 후에 실리콘 기판을 이면이 위에 오도록 건식 에칭 장치에 장착하고, CF₄ 에 산소 5 %를 혼합한 에천트(etchant)로써 멤브레인막을 제거하였다. 계속해서 상기 실리콘 기판을 크 실렌에 침지하여 OBC를 제거하였다.

계속해서 도 17에 나타낸 바와 같이, 저압 수운등을 이용하여 210 내지 330 nm 영역대의 전리 방사선 (208)을 액체 유리 구조체 재료 (207)을 향하여 전체면에 조사하여, PMIPK의 상층 포지티브형 레지스트와 하층의 열가교된 포지티브형 레지스트를 분해하였다. 조사량은 81 J/cm² 이었다.

그 후, 기판 (201)을 락트산메틸에 침지하여, 도 18의 종단면 도면에 나타낸 바와 같이 형 레지스트를 일괄 제거하였

다. 이 때, 200 MHz의 메가소닉 조에 넣어 용출 시간의 단축을 도모하였다. 이로부터 토출 챔버를 포함하는 잉크 유로 (211)이 형성되고, 잉크 공급 구멍 (210)으로부터 각 잉크 유로 (211)을 통해 각 토출 챔버로 잉크를 유도하여, 히터에 의해 토출 구멍 (209)로부터 토출시키는 구조의 잉크 토출 소자가 제조되었다.

이와 같이 제조한 토출 소자는 도 19에 나타내는 형태의 잉크젯 헤드 유닛에 실장되고, 토출 및 기록 평가를 행한 결과 양호한 화상 기록이 가능하였다. 상기 잉크젯 헤드 유닛의 형태로서는 도 19에 나타난 바와 같이, 예를 들면 잉크 탱크 (213)을 착탈 가능하게 유지한 유지 부재의 외면에, 인쇄 장치 본체와 기록 신호의 교환을 행하기 위한 TAB 필름 (214)가 설치되고, TAB 필름 (214) 상에 잉크 토출 소자 (212)가 전기 접속용 리드 (215)에 의해 전기 배선과 접속되어 있다.

(제2의 실시양태)

제1의 실시양태의 제법에 의해, 도 6a에 나타난 구조의 잉크젯 헤드를 제조 하였다.

본 실시양태에서는 도 20a 및 20b에 나타난 대로, 잉크젯 헤드는 잉크 공급 구멍 (42)의 개구 연부 (42a)에서 토출 챔버 (47)의 잉크 공급 구멍측의 단부 (47a)까지의 수평 거리가 100 μm 이다. 잉크 유로벽 (46)은 토출 챔버 (47)의 잉크 공급 구멍측의 단부 (47a)에서 잉크 공급 구멍 (42)측으로 60 μm 의 부분까지 형성되어, 각각의 토출 소자를 분할하고 있다. 또한, 잉크 유로 높이는 토출 챔버 (47)의 잉크 공급 구멍측의 단부 (47a)에서 잉크 공급 구멍 (42)측으로 10 μm 에 걸쳐서 10 μm 이고, 그 이외의 부분은 20 μm 로 형성되어 있다. 기관 (41) 표면에서 액체 유로 구조체 재료 (45) 표면까지의 거리는 26 μm 이다.

도 20b에는 종래 제법에 의한 잉크젯 헤드의 유로 단면을 나타내지만, 이 헤드는 잉크 유로 높이가 전역에 걸쳐 15 μm 로 구성되었다.

도 20a 및 20b 각각의 헤드의 잉크 토출 후 재충전 속도를 측정한 결과, 도 20a의 유로 구조에서는 45 μ 초, 도 20b의 유로 구조에서는 25 μ 초이고, 본 실시양태의 제법에 의한 잉크젯 헤드에 의하면, 매우 고속으로 잉크의 재충전이 행해지는 것으로 판명되었다.

(제3의 실시양태)

제1의 실시양태의 제법에 의해, 도 7a에 나타난 노즐 필터를 갖는 잉크젯 헤드를 제조하였다.

도 7a를 참조하면 노즐 필터 (58)은 잉크 공급 구멍 (52)의 개구 연부로부터 토출 챔버 (57)측으로 20 μm 떨어진 위치에 직경 3 μm 의 기둥상을 형성하는 것으로 구성되어 있다. 노즐 필터를 구성하는 기둥과 기둥의 간격은 10 μm 이다. 도 7b에 나타난 노즐 필터 (59)는 본 실시양태의 노즐 필터와 위치 및 형상은 동일하지만, 기관 (51)까지 도달되어 있는 점에서 다르다.

도 7a 및 7b 각각의 헤드에 대하여 잉크 토출 후 잉크 재충전 속도를 측정한 결과, 도 7a의 필터 구조에서는 58 μ 초이고, 도 7b의 필터 구조에서는 65 μ 초였다. 도 7a 형상의 잉크젯 헤드에 의하면, 잉크의 재충전 시간을 단축할 수 있다.

(제4의 실시양태)

제1의 실시양태의 제법에 의해, 도 8a에 나타난 구조의 잉크젯 헤드를 제조하였다.

도 8a를 참조하면, 잉크 공급 구멍 (62)에 대응하는 잉크 유로의 높이는 잉크 공급 구멍 (62)의 개구 연부 (62b)에서 그 공급 구멍 중심부 방향으로 30 μm 의 부분까지 높게 구성되고, 액체 유로 구조체 재료 (65)의 총두께는 6 μm 이다. 이 부분 이외의, 잉크 공급 구멍 (62)에 대응하는 잉크 유로의 높이는, 액체 유로 구조체 재료 (65)의 총두께가 16 μm 가 될 수 있도록 구성되어 있다. 또한, 잉크 공급 구멍 (62)는 폭 200 μm , 길이 14 mm이다.

도 8b에 나타내는 헤드에 있어서는 액체 유로 구조체 재료 (65)의 잉크 공급 구멍 (62)에 대응하는 부분의 총두께는 6 μm 이다.

도 8a 및 8b 각각의 헤드를 제조하고, 높이 90 cm로부터 헤드의 낙하 시험을 행한 결과, 도 8b의 헤드 구조에서는 10 개 중 9개의 헤드에서 액체 유로 구조체 재료 (65)에 크랙이 생겼지만, 도 8a의 헤드 구조에서는 10개 중 크랙이 생긴 헤드는 전무하였다.

(제5의 실시양태)

제1의 실시양태에 의해, 도 9a에 나타난 구조의 잉크젯 헤드를 제조하였다.

본 실시양태에서는 도 21a에 나타난 대로, 토출 챔버 (77)은 하층 레지스트로부터 형성되는 구형(矩形)부가 25 μm 의 정방형으로써 높이 10 μm 이고, 상층 레지스트로부터 형성되는 구형부가 20 μm 의 정방형으로써 높이 10 μm 이며, 토출 구멍은 직경 15 μm 의 원형 구멍으로 구성된다. 히터 (73)으로부터 토출 구멍 (74)의 개구면까지의 거리는 26 μm 이다.

도 21b는 종래 제법에 의한 헤드의 토출 구멍의 단면 형상을 나타내고, 토출 챔버 (77)은 구형부가 20 μm 의 정방형으로써 높이 20 μm 이다. 토출 구멍 (74)는 직경 15 μm 의 원형 구멍으로 형성되어 있다.

도 21a 및 21b 각각의 헤드의 토출 특성을 비교한 결과, 도 21a에 나타난 헤드는 토출량 3 ng으로써 토출 속도 15 m /초이고, 토출 구멍 (74)로부터 토출 방향으로 1 mm 떨어진 위치에서의 착탄(점선) 정밀도는 3 μm 이었다. 또한 도 21 b에 나타난 헤드는 토출량 3 ng으로써 토출 속도 9 m/초, 착탄 정밀도는 5 μm 이었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 하기에 열거하는 항목의 효과를 발휘한다.

- 1) 액체 토출 헤드 제작을 위한 주요 공정이 포토레지스트나 감광성 건조 필름 등을 사용한 포토리소그래피 기술에 의존하므로, 액체 토출 헤드의 액체 유로 구조체의 세밀부를 원하는 패턴으로 또한 매우 쉽게 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 동일한 구성의 다수의 액체 토출 헤드를 동시에 가공하는 것도 용이하게 할 수 있다.
- 2) 액체 유로의 높이를 부분적으로 변화시키는 것이 가능하기 때문에 잉크를 신속하게 재충전할 수 있고, 고속으로 기록할 수 있는 액체 토출 헤드를 제공할 수 있다.
- 3) 액체 유로 구조체 재료층의 두께를 부분적으로 변화시키는 것이 가능하기 때문에, 기계적 강도가 높은 액체 토출 헤드를 제공할 수 있다.
- 4) 토출 속도가 빠르고, 착탄 정밀도가 매우 높은 액체 토출 헤드를 제조할 수 있기 때문에, 고화질의 기록을 행할 수 있다.
- 5) 고밀도 멀티어레이 노즐의 액체 토출 헤드가 간단한 방법으로 얻어질 수 있다.
- 6) 액체 유로의 높이 및 오리피스부(토출 구멍부)의 길이 제어는, 레지스트막의 도포 막두께에 의해 간단하면서 양호한 정밀도로 변화시킬 수 있다.
- 7) 열가교된 포지티브형 레지스트를 적용함으로써, 공정 마진이 매우 높은 공정 조건을 설정할 수 있고, 따라서 양호한 수율로 액체 토출 헤드를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기판 상에 열가교된 제1의 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계, 이 제1의 포지티브형 감광성 재료층 상에 감광 파장역이 제1의 포지티브형 감광 재료층과 다른 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계, 우선 제2의 포지티브형 감광성 재료층의 원하는 영역만을 분해시킨 후 현상하여 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 패턴을 형성하는 단계, 및 제1의 포지티브형 감광성 재료층의 소정 영역을 분해시킨 후 현상하여 상기 제1의 포지티브형 감광성 재료층에 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 형성된 패턴과 다른 패턴을 형성하는 단계를 포함하며,

제1의 포지티브형 감광성 재료층이 메타크릴레이트를 주성분으로 하고, 열가교 인자로서 메타크릴산을 포함하는 메타크릴계 공중합체 복합물로 이루어진 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트이며, 메타크릴산 단위가 2 내지 30 중량%, 공중합체의 분자량이 5000 내지 50000이며,

제2의 포지티브형 감광성 재료층이 폴리메틸이스프로페닐케톤을 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트인 것을 특징으로 하는 미세 구조체의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 메타크릴계 공중합체 복합물이 라디칼 중합에 의해 형성된 것인 미세 구조체의 제조 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 제1의 포지티브형 감광성 재료층에서의 열가교가 탈수 반응에 의해 형성되는 미세 구조체의 제조 방법.

청구항 4.

액체 토출 에너지 발생 소자를 형성한 기판 상의 액체 유로 형성 부분에 제거 가능한 수지로서 형 패턴을 형성하는 단계, 및 이 형 패턴을 피복하도록 상기 기판 상에 피복 수지층을 도포하여 경화시킨 후, 상기 형 패턴을 용해 제거하여 액체 유로를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 형 패턴을 형성하는 단계가 기판 상에 열가교 반응을 이용하여 열가교된 제1의 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계, 이 제1의 포지티브형 감광성 재료층 상에 감광 파장역이 제1의 포지티브형 감광 재료층과 다른 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계, 2층의 포지티브형 감광성 재료층이 형성된 기판면에 제2의 포지티브형 감광성 재료층 노광용 전리 방사선에 의해 상기 제2의 포지티브형 감광성 재료층의 원하는 영역만을 분해시킨 후, 현상하여 이 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 원하는 패턴을 형성하는 단계, 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층 상에 원하는 패턴이 형성된 기판면에 제1의 포지티브형 감광성 재료층 노광용 전리 방사선으로 제1의 포지티브형 감광성 재료층의 소정 영역을 분해시킨 후, 현상하여 상기 제1의 포지티브형 감광성 재료층의 원하는 패턴을 형성하는 단계를 순차적으로 포함하고,

제1의 포지티브형 감광 재료층이 메타크릴레이트를 주성분으로 하고, 열가교 인자로서 메타크릴산을 포함하는 메타크릴계 공중합체 복합물로 이루어진 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트이며, 메타크릴산 단위가 2 내지 30 중량 %, 공중합체의 분자량이 5000 내지 50000이며,

제2의 포지티브형 감광성 재료층이 폴리메틸아소프로페닐케톤을 주성분으로 하는 전리 방사선 분해형 포지티브 레지스트인 것을 특징으로 하는 액체 토출 헤드의 제조 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 패턴링된 제1의 포지티브형 감광성 재료층 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층상에 네가티브형 감광성 피복 수지막을 도포하는 단계, 상기 네가티브형 감광성 피복 수지막의 액체 유로에 연통되는 토출 구멍을 포함하는 패턴을 노광한 후, 현상하여 토출 구멍 부분을 형성하는 단계, 제1 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층의 양쪽이 분해 반응하는 파장역에서 제1 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층에 전리 방사선을 조사하여 제1의 포지티브형 감광성 재료층 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 분해하는 단계, 및 기판을 유기 용제에 침지하여 제1 및 제2의 포지티브형 감광성 재료층을 용해, 제거하여 액체 유로를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 액체 토출 헤드의 제조 방법.

청구항 6.

제4항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 액체 토출 헤드.

청구항 7.

제6항에 있어서, 액체 유로의 중간에 먼지 포착용 기동상 부재가 상기 액체 유로를 구성하는 재료로 형성되어 있는 액체 토출 헤드.

청구항 8.

제7항에 있어서, 액체 유로에 형성된 먼지 포착용 기동상 부재가 상기 기판에 도달되어 있지 않는 액체 토출 헤드.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 액체 유로 각각에 공통적으로 연결되는 액체 공급 구멍이 상기 기판에 형성되고, 이 액체 공급 구멍의 개구 연부에서의 액체 유로 높이보다 상기 액체 공급 구멍의 중심부에서의 액체 유로 높이가 낮은 액체 토출 헤드.

청구항 10.

제7항에 있어서, 액체 토출 에너지 발생 소자 상의 기포 발생실의 단면 형상이 볼록 형상을 갖는 액체 토출 헤드.

청구항 11.

제7항에 기재된 액체 토출 헤드를 삽입한 잉크젯 헤드.

청구항 12.

제8항에 기재된 액체 토출 헤드를 삽입한 잉크젯 헤드.

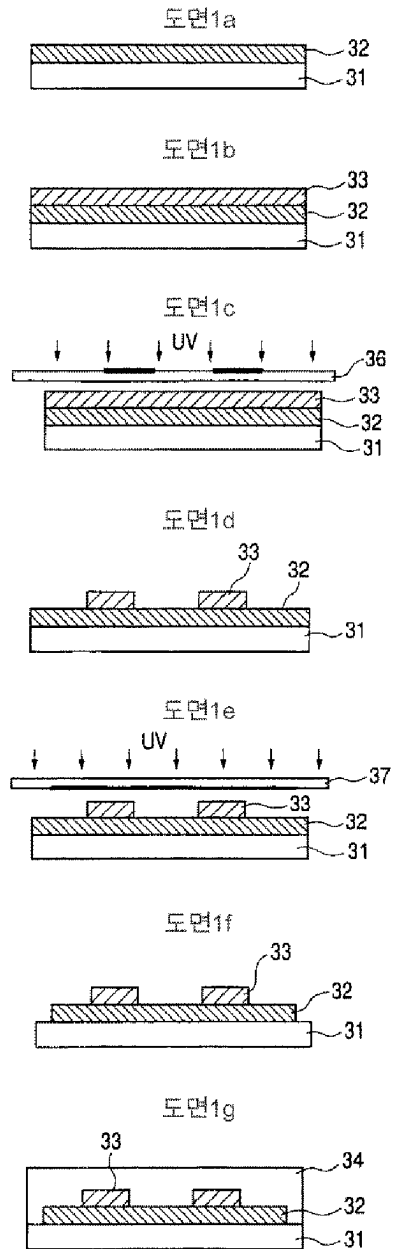
청구항 13.

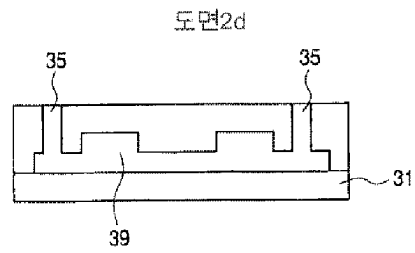
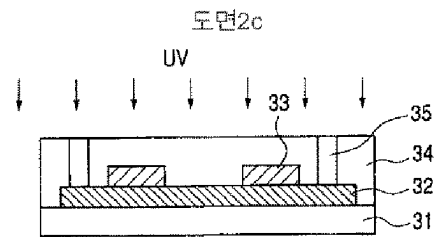
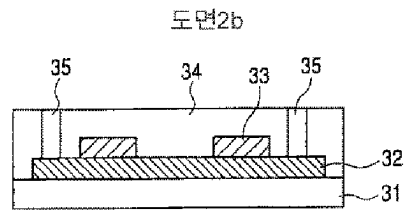
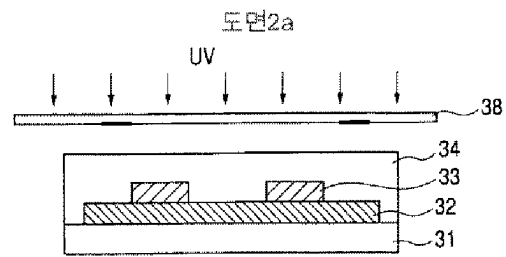
제9항에 기재된 액체 토출 헤드를 삽입한 잉크젯 헤드.

청구항 14.

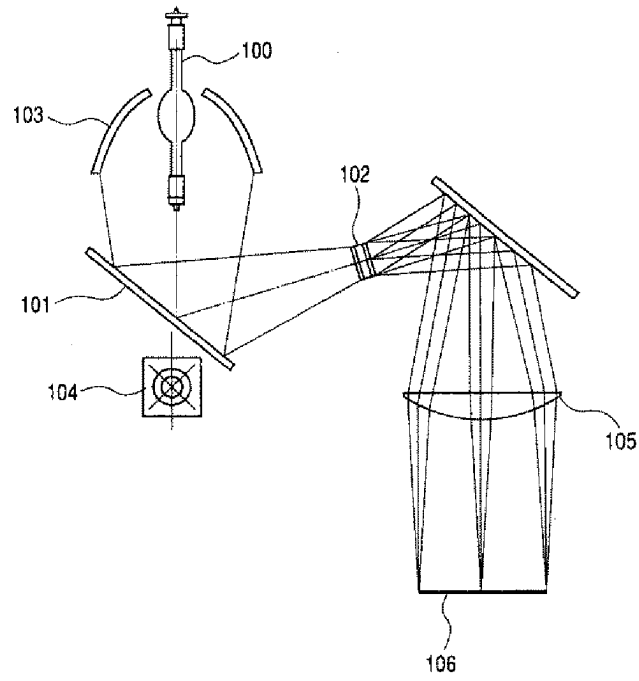
제10항에 기재된 액체 토출 헤드를 삽입한 잉크젯 헤드.

도면



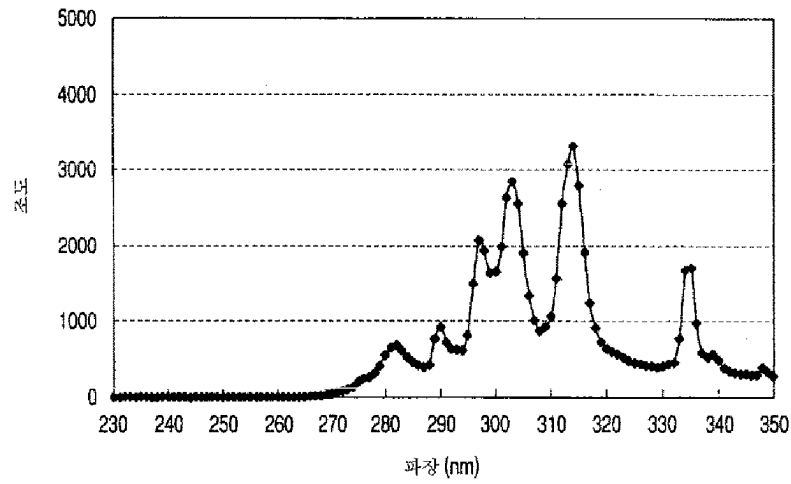


도면3



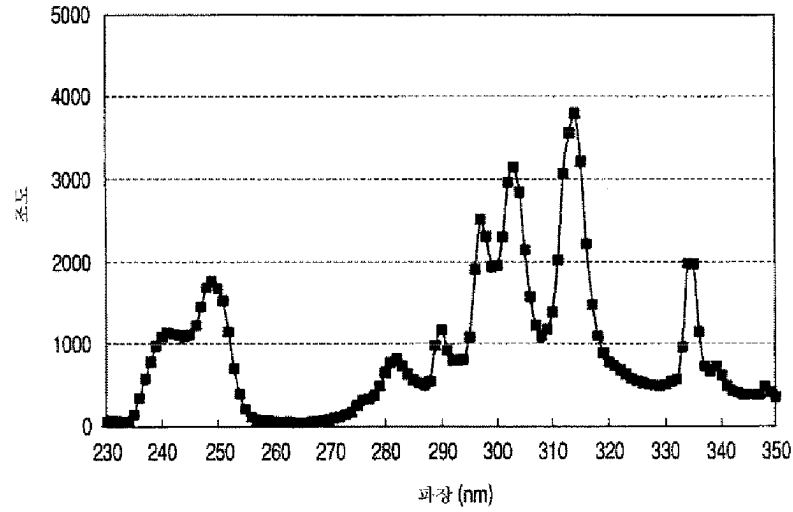
도면4

커트 필터를 이용한 노광기(UX-3000SC)의
파장과 조도와의 상관 관계

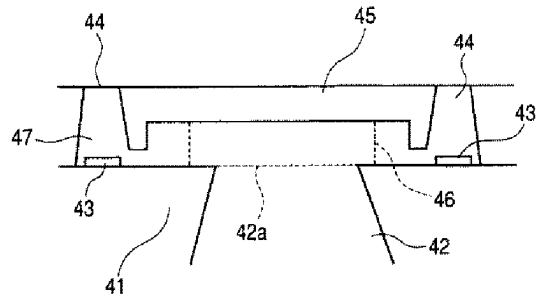


도면5

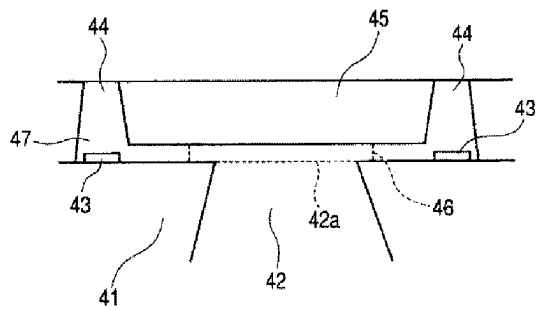
노광기(IX-3000SC)의 파장과
조도와의 상관 관계



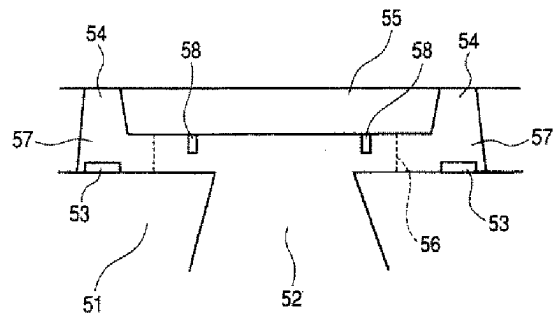
도면6a



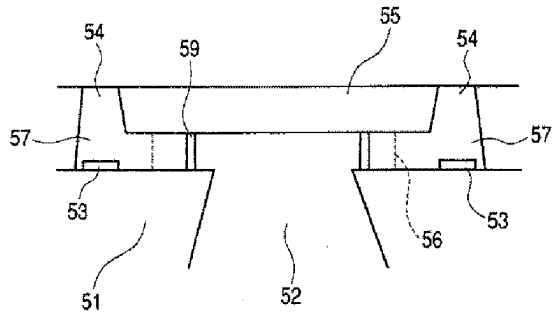
도면6b



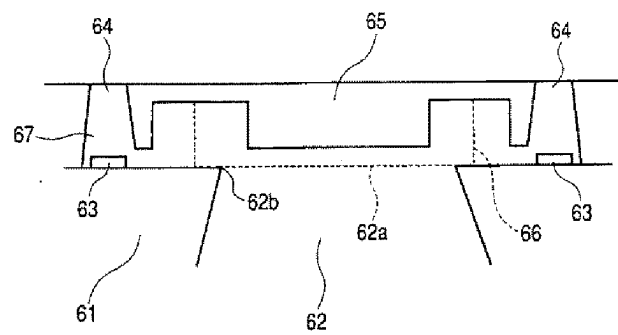
도면7a



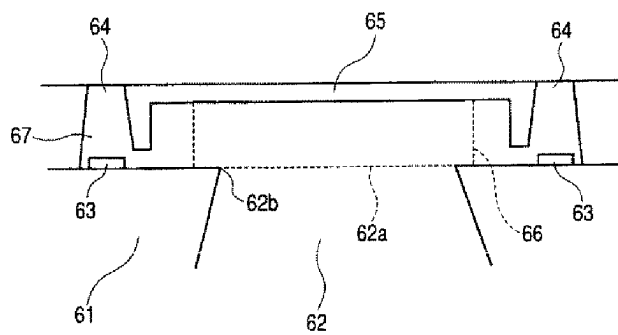
도면7b



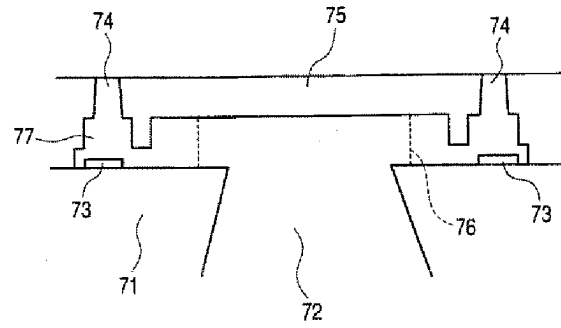
도면8a



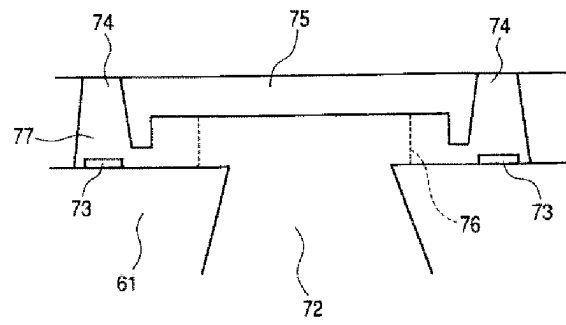
도면8b



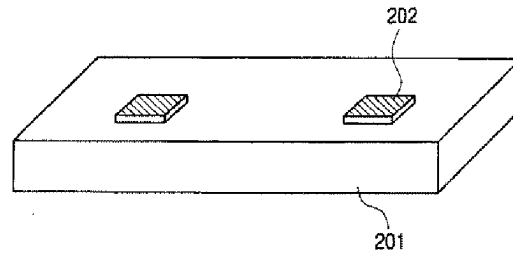
도면9a



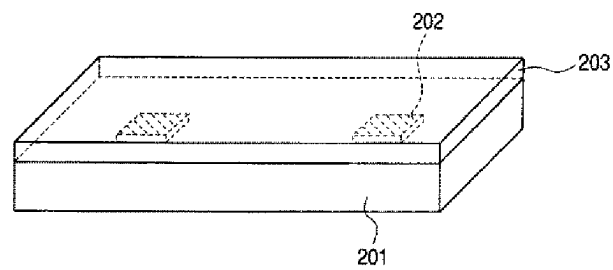
도면9b



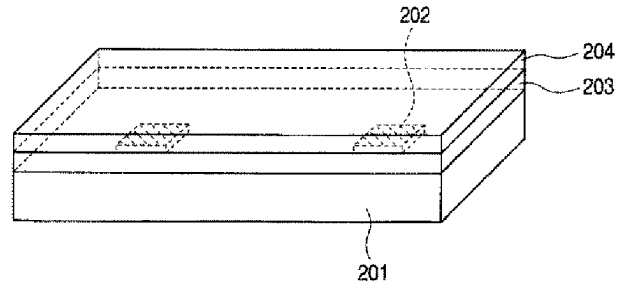
도면10



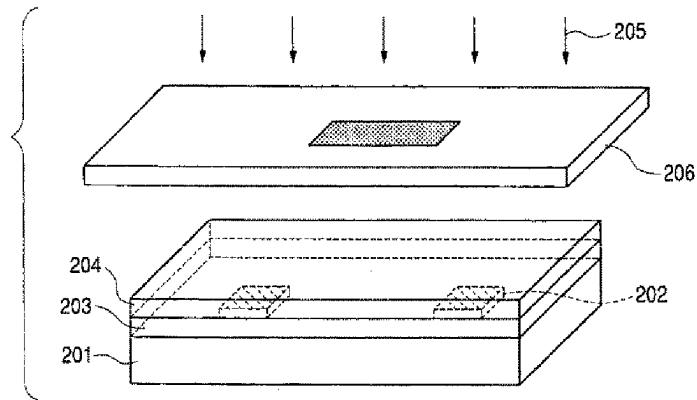
도면11



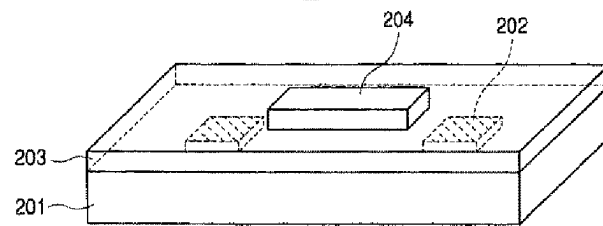
도면12



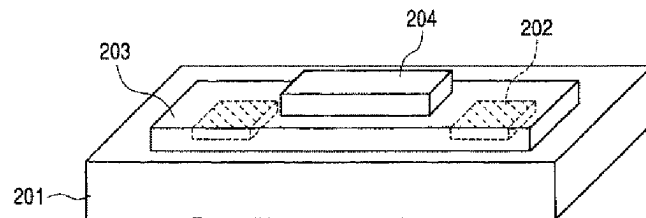
도면13



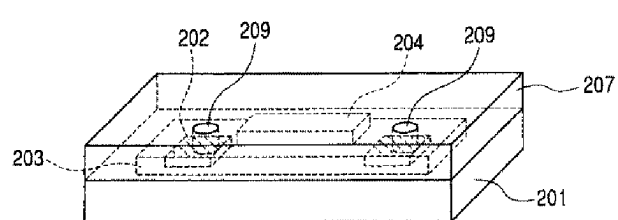
도면14



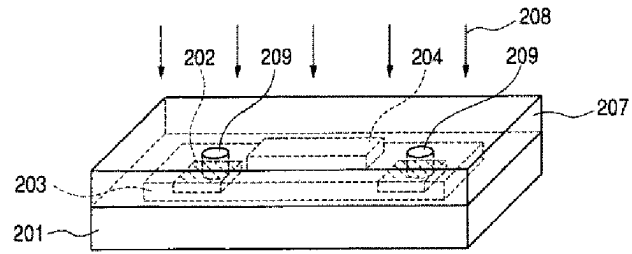
도면15



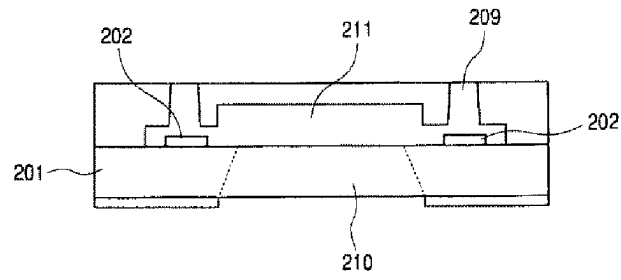
도면16



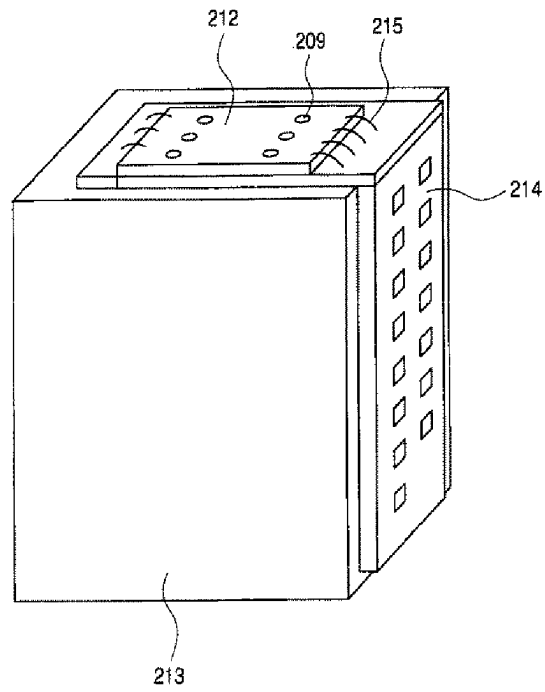
도면17

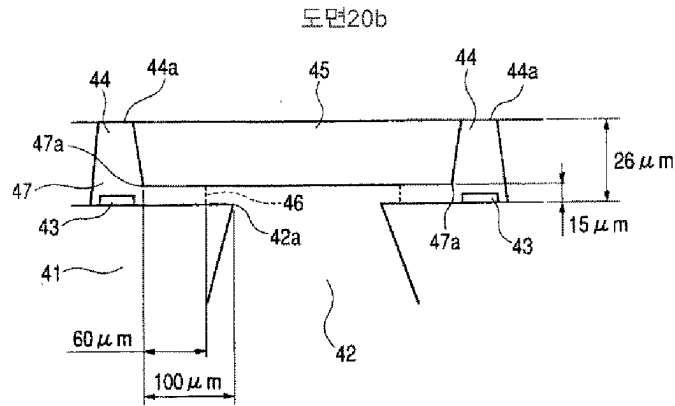
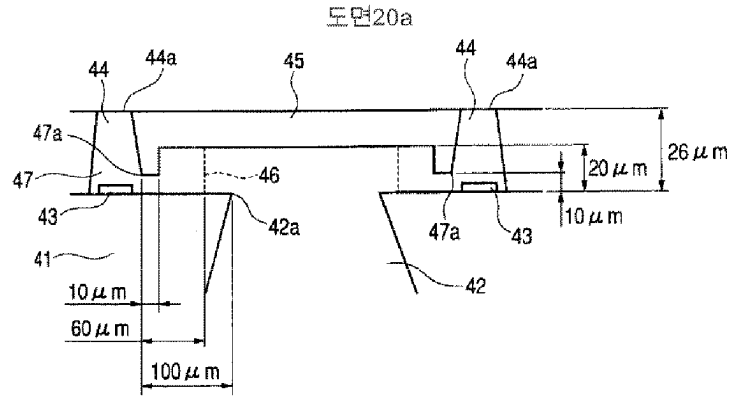


도면18



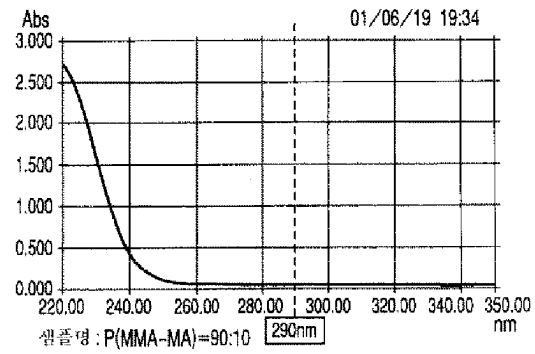
도면19





도면22a

P(MMA-MAA)의 흡수 스펙트럼



도면22b

PMIPK

ODUR의 흡수 스펙트럼

